

IDENTIFICATION DES GAZ COMBUSTIBLES PAR CAPTEUR CATALYTIQUE

par G.ROSE ingénieur au laboratoire capteur
INERIS

L'explosimètre est un instrument destiné à prévenir le risque d'inflammation d'un mélange d'air et de gaz en informant de la présence du gaz par une alarme, et en délivrant une mesure qu'il exprime en pourcentage de la limite inférieure d'explosivité du mélange (LIE). Il répond à tous les gaz et vapeurs combustibles, mais il ne donne une mesure juste que pour un seul d'entre-eux : celui pour lequel il a été étalonné. Cet inconvénient est sans conséquence si l'utilisateur identifie le gaz, car il peut alors se reporter à une abaque qui lui donne la valeur réelle en fonction de la valeur lue sur l'appareil. S'il ne sait pas identifier le gaz, il doit se méfier de la valeur affichée, car elle peut être dans certains cas gravement erronée : par exemple, un explosimètre réglé pour être juste au méthane peut commettre une sous évaluation allant jusqu'à 80 % pour des vapeurs de certains hydrocarbures (par exemple, l'explosimètre indique 20 % LIE au lieu de 100 % LIE).

Cet inconvénient de l'explosimètre provient de son capteur catalytique dont la sensibilité n'est pas identique pour tous les gaz. Le laboratoire capteur de l'INERIS, dans le cadre de son activité recherche, a inventé un procédé d'utilisation de ce type de capteur permettant l'identification automatique du gaz et la mesure de sa concentration réelle dans l'air. Un brevet est en cours de dépôt.

Etat de l'art des explosimètres actuels

Le capteur catalytique le plus répandu est constitué de deux filaments enrobés chacun d'une perle de matière poreuse. Celle du filament détecteur est un mélange composite ayant des propriétés catalytiques qui la rendent sensible aux gaz combustibles. Le filament est traversé par un courant qui porte la perle à une température suffisante pour que la réaction d'oxydation se produise. La chaleur dégagée par celle-ci se transmet au filament, augmente sa température, et sa résistance électrique qui en est l'image. La réponse du filament au gaz se traduit donc par une variation de sa résistance. L'autre filament, appelé compensateur, est chauffé à la même température, mais les gaz combustibles n'ont pas d'action sur lui car sa perle n'a pas de propriété catalytique. Par contre il répond comme le filament détecteur à divers autres paramètres ayant une action sur leur température : température et humidité du mélange, usure des filaments, etc. En faisant la différence des deux réponses par un montage des filaments en pont, les réponses aux paramètres d'influence s'annulent, et le résultat ne représente plus que la seule réponse au gaz combustible du filament détecteur.

Procédé de mesure multipalier

Le procédé de mesure dit "multipalier de température" ne requiert plus de filament compensateur. D'autre part, le filament détecteur n'est plus "allumé" en permanence, mais juste le temps nécessaire pour mesurer la réponse du filament au gaz, d'où une économie de courant permettant d'augmenter l'autonomie des appareils à piles. L'allumage comporte plusieurs paliers de température au cours desquels sont mesurées les réponses du filament. Pendant la fraction de seconde qui suit l'extinction du filament, l'explosimètre procède à l'identification suivant un algorithme de calcul logique appliqué aux réponses mesurées, calcule la concentration en affectant un coefficient de sensibilité spécifique au gaz identifié, puis affiche la concentration et le nom du gaz. Il reste ensuite éteint pendant un temps qui dépend du temps de réponse souhaité pour l'application.

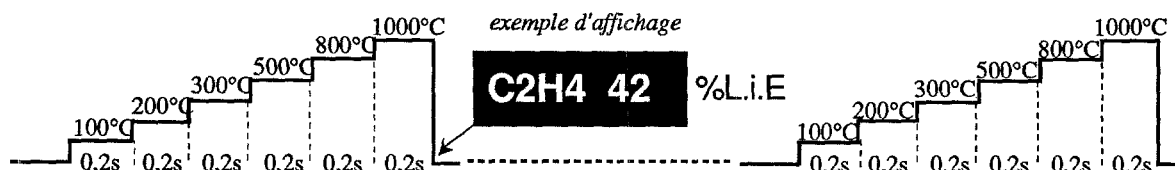
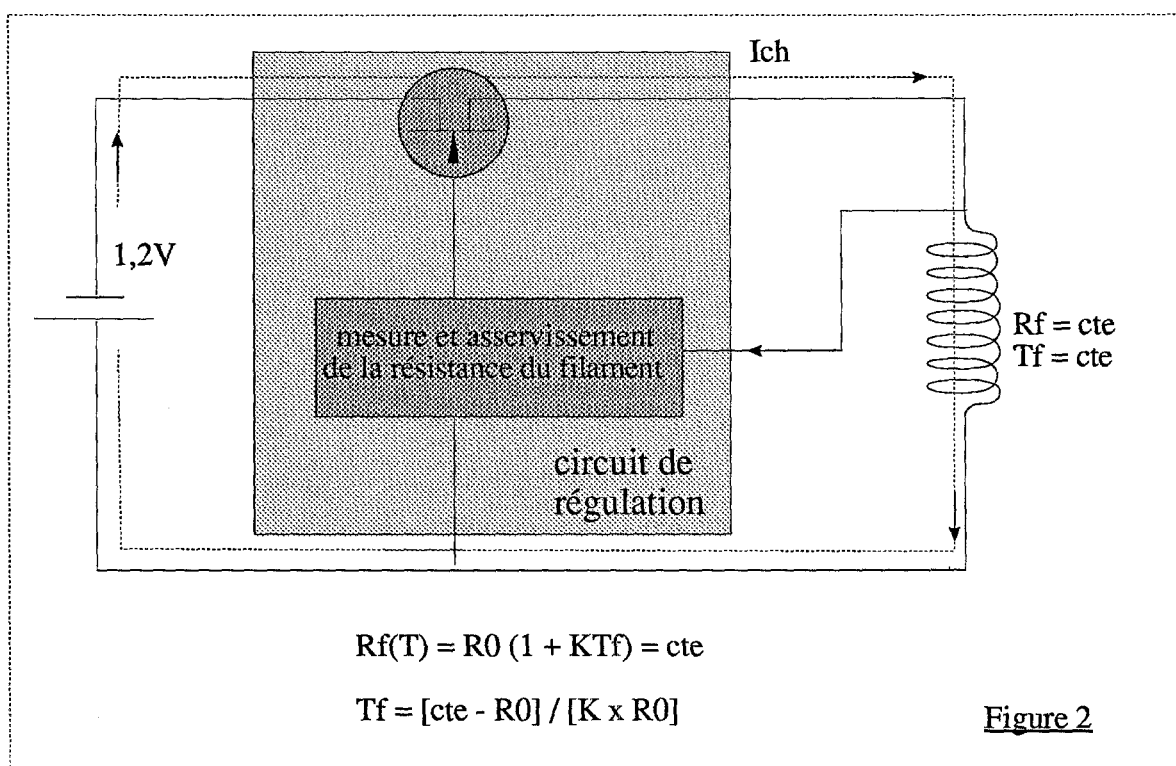


Figure 1 : Chronogramme de la technique multipalier appliquée à un capteur catalytique constitué par un filament de platine nu, de 80 microns de diamètre

Régulation de température

La température du filament à chaque palier est fixée et rendue totalement indépendante du gaz et des paramètres d'influence par un circuit de régulation. Ce circuit agit sur le courant de chauffage pour maintenir la résistance du filament à une valeur de consigne (la résistance du filament est l'image de sa température): s'il y a un apport de chaleur sur le filament, il diminue le courant - s'il y a perte de chaleur, il l'augmente. La variation du courant de chauffage constitue donc le signal de réponse du filament aux différents paramètres. Pour quantifier cette variation, l'explosimètre se réfère à la valeur du courant dans l'air qu'on lui a fait mesurer lors du calibrage et qu'il conserve en mémoire.

Réponse (T) = Ich (T) dans l'air du calibrage - Ich (T) dans le mélange gazeux mesuré



Courbes de réponse

Les courbes de la figure 3 représentent les réponses d'un filament de platine à différents mélanges à 50 % LIE. en fonction de sa température. Elles appellent trois remarques dont découle le procédé de mesure multipalier :

- la réponse à un gaz prend naissance à partir d'une certaine température qui dépend du gaz : 100°C pour l'hydrogène - 700°C pour le méthane, etc,
- La réponse croît rapidement puis marque une saturation,
- A une température donnée, les amplitudes des réponses sont différentes, bien que les mélanges aient le même pourcentage de la limite inférieure d'explosivité (c'est le défaut reproché précédemment aux capteurs catalytiques).

Supposons que l'"allumage" du filament comporte six paliers de température : 100 - 200 - 300 - 500 - 800 - 1000°C. A partir des réponses mesurées à ces paliers, l'explosimètre

sait identifier chacun des gaz de la figure 3 en appliquant un raisonnement logique s'appuyant sur les accroissements de réponse entre deux températures successives. Par exemple, le gaz est H₂ s'il y a **accroissement** de réponse entre 100 et 200°C **et pas d'augmentation** entre 200 et 300°C. On considère qu'il y a accroissement si $\Delta I_{ch} \geq 5 \text{ mA}$. Ce raisonnement peut se mettre sous la forme d'une équation logique :

$$H_2 = \Delta \text{Rép.}[100^\circ\text{C} ; 200^\circ\text{C}] \times \overline{\Delta \text{Rép.}[200^\circ\text{C} ; 300^\circ\text{C}]}$$

Selon cette formulation, les équations d'identification des gaz de la figure 3 s'écrivent :

$$H_2 = \Delta \text{Rép.}[100^\circ\text{C} ; 200^\circ\text{C}] \times \overline{\Delta \text{Rép.}[200^\circ\text{C} ; 300^\circ\text{C}]}$$

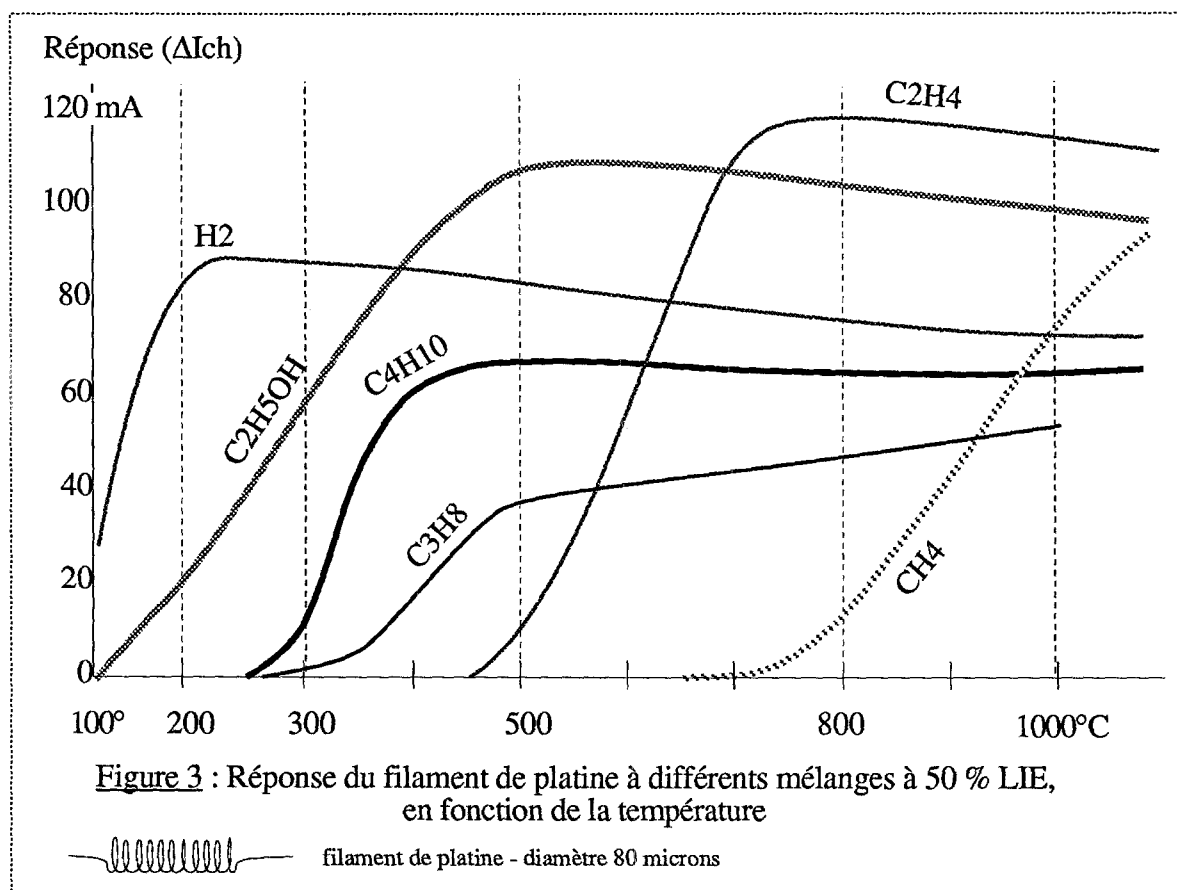
$$C_2H_5OH = \Delta \text{Rép.}[100^\circ\text{C} ; 200^\circ\text{C}] \times \Delta \text{Rép.}[200^\circ\text{C} ; 300^\circ\text{C}]$$

$$C_3H_8 = \overline{\Delta \text{Rép.}[200^\circ\text{C} ; 300^\circ\text{C}]} \times \overline{\Delta \text{Rép.}[300^\circ\text{C} ; 500^\circ\text{C}]} \times \{ \Delta \text{Rép.}[500^\circ\text{C} ; 800^\circ\text{C}] [800^\circ\text{C} ; 1000^\circ\text{C}] \}$$

$$C_4H_{10} = \Delta \text{Rép.}[300^\circ\text{C} ; 500^\circ\text{C}] \times \overline{\Delta \text{Rép.}[500^\circ\text{C} ; 800^\circ\text{C}]}$$

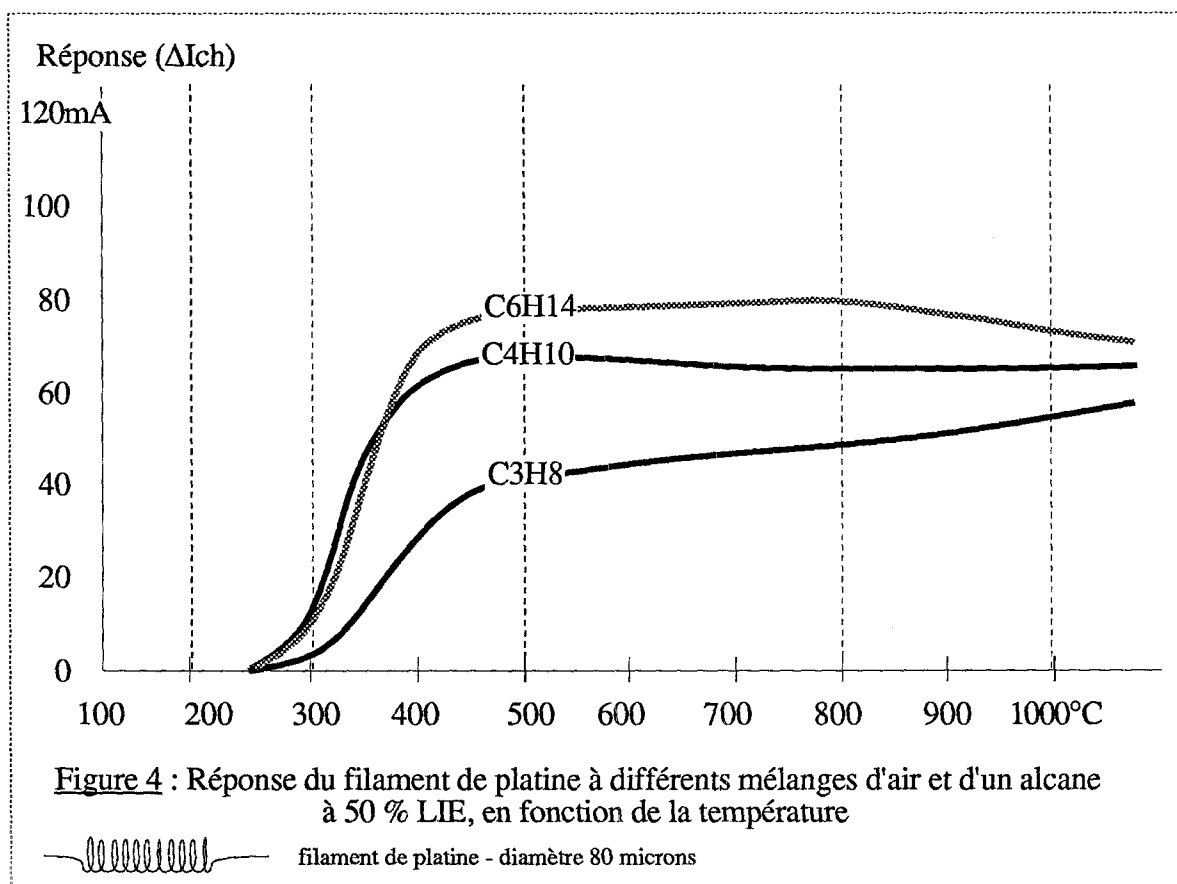
$$C_2H_4 = \Delta \text{Rép.}[500^\circ\text{C} ; 800^\circ\text{C}] \times \overline{\Delta \text{Rép.}[800^\circ\text{C} ; 1000^\circ\text{C}]}$$

$$CH_4 = \overline{\Delta \text{Rép.}[300^\circ\text{C} ; 500^\circ\text{C}]} \times \Delta \text{Rép.}[800^\circ\text{C} ; 1000^\circ\text{C}]$$



Conditions d'identification

L'identification n'est plus fiable en-dessous d'une certaine concentration correspondant à environ 10 % LIE. D'autre part, un gaz sera pris pour un autre si leurs courbes de réponse ont la même forme. C'est le cas par exemple des alcanes de rang supérieur au propane, comme le montre la figure 4 ci-dessous. Mais l'erreur d'identification sera sans conséquence sur la justesse de la mesure si les sensibilités à ces gaz sont voisines.



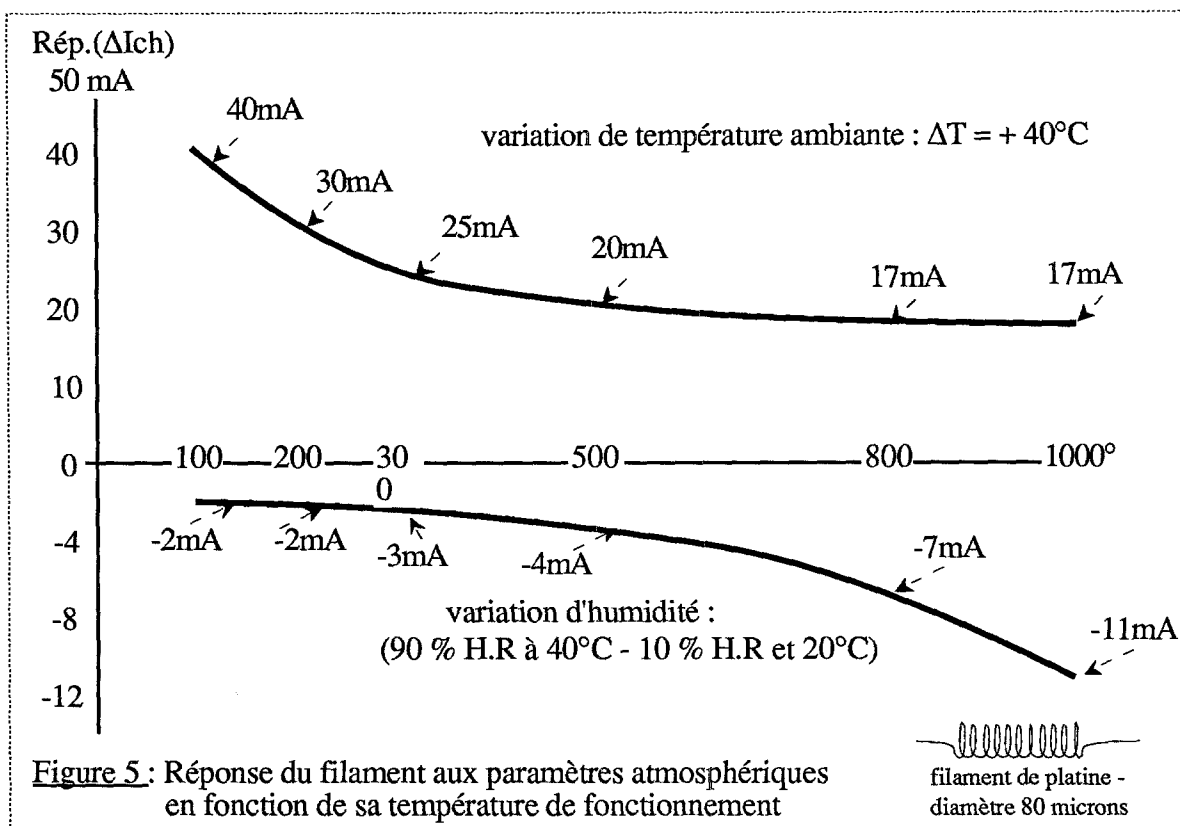
Mesure de la concentration, compensation des paramètres d'influence

La figure 5 montre la réponse du filament aux variations des paramètres atmosphériques (température ambiante et humidité) en fonction de sa température de fonctionnement. Si les conditions de température et d'humidité sont différentes de celles de l'air du calibrage, le filament donne une réponse à ces variations qui s'additionne algébriquement à la réponse au gaz. L'erreur peut être très grande sachant que 1 mA équivaut à environ 1 % LIE.

Dans le procédé multipalier, la mesure de la concentration est donnée par l'accroissement de plus grande amplitude. Les accroissements qui servent à identifier le gaz sont calculés suivant la formule générale :

$$\Delta \text{Rép.}[T(n) ; T(n+1)] = \text{Réponse à } T(n+1) - K \times \text{Réponse à } T(n)$$

Les réponses aux paramètres d'influence à $T(n)$ et $T(n+1)$ ayant des amplitudes voisines s'éliminent partiellement ou totalement quand on les soustrait. Le coefficient K , en corrigeant ces différences d'amplitude, permet d'obtenir une compensation vis à vis de la température ambiante quasi parfaite.



Le tableau ci-dessous donne les formules de calcul des accroissements ainsi que les mesures qu'ils donnent au gaz et aux paramètres d'influence.

accroissements	$\Delta\text{Rép. (mA)} \text{ à } 50\% \text{ LIE}$	$\Delta\text{Rép. (mA)} \text{ à } \Delta H =$ (90% H.R à 40°C - 10% H.R et 20°C)	$\Delta\text{Rép. (mA)} \text{ à } \Delta T \text{ amb} = 40^\circ\text{C}$
$\Delta\text{Rép.}[100^\circ\text{C} ; 200^\circ\text{C}] =$ $\text{Rép.}(200^\circ\text{C}) - 0,75 \text{ Rép.}(100^\circ\text{C})$	$\text{H}_2 = 55$	-1	0
$\Delta\text{Rép.}[200^\circ\text{C} ; 300^\circ\text{C}] =$ $\text{Rép.}(300^\circ\text{C}) - 0,8 \text{ Rép.}(200^\circ\text{C})$		-1	0
$\Delta\text{Rép.}[300^\circ\text{C} ; 500^\circ\text{C}] =$ $\text{Rép.}(500^\circ\text{C}) - 0,8 \text{ Rép.}(300^\circ\text{C})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 60$ $\text{C}_3\text{H}_8 = 40$ $\text{C}_4\text{H}_{10} = 60$	-2	0
$\Delta\text{Rép.}[500^\circ\text{C} ; 800^\circ\text{C}] =$ $\text{Rép.}(800^\circ\text{C}) - \text{Rép.}(500^\circ\text{C})$	$\text{C}_2\text{H}_4 = 110$	-3	-3
$\Delta\text{Rép.}[800^\circ\text{C} ; 1000^\circ\text{C}] =$ $\text{Rép.}(1000^\circ\text{C}) - \text{Rép.}(800^\circ\text{C})$	$\text{CH}_4 = 70$	-4	0

Les erreurs de mesure engendrées par les variations des paramètres atmosphériques sont conformes aux prescriptions de la norme européenne 50 057 sur les explosimètres.

Grâce à cette technique de mesure différentielle, les dérives métrologiques causées par l'usure du filament sont aussi bien atténuées.

Pour donner la mesure de la concentration en gaz, l'explosimètre multiplie l'accroissement de plus grande amplitude par un coefficient tenant compte de la sensibilité du gaz identifié.

Résumé du process

- - chauffage du filament à T1 : mesure et acquisition de Ich1
- chauffage du filament à T2 : mesure et acquisition de Ich2
-
- chauffage du filament à T(n-1) : mesure et acquisition de Ich(n-1)
- chauffage du filament à Tn : mesure et acquisition de Ichn
- arrêt du chauffage
- calcul des réponses à T1, T2,..., Tn

$$\text{Rép.}(T_n) = \text{Ich}_n (\text{air calibrage}) - \text{Ich}_n$$
- calcul des accroissements $\Delta\text{Rép.}$

$$\Delta\text{Rép.}[T(n-1) ; T_n] = \text{Rép.}(T_n) - k.\text{Rép.}(T(n-1))$$
- résolution des équations d'identification du gaz
- calcul de la concentration

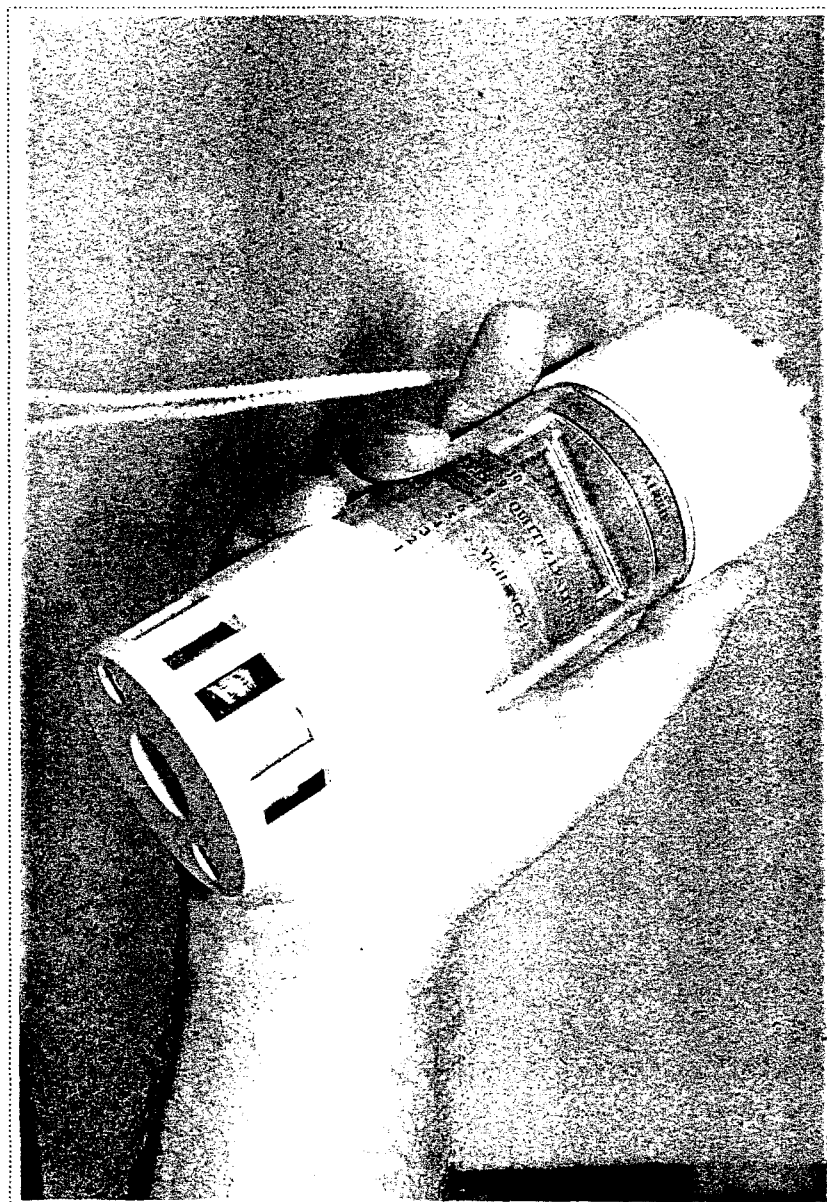
$$\% = \text{coeff. de sensibilité du gaz identifié} \times \Delta\text{Rép. le plus grand}$$
- Affichage du nom du gaz et de la concentration en % LIE ou en % v/v.
- ◀ - attente pendant n secondes (n dépend du temps de réponse souhaité pour l'application)

Conclusion

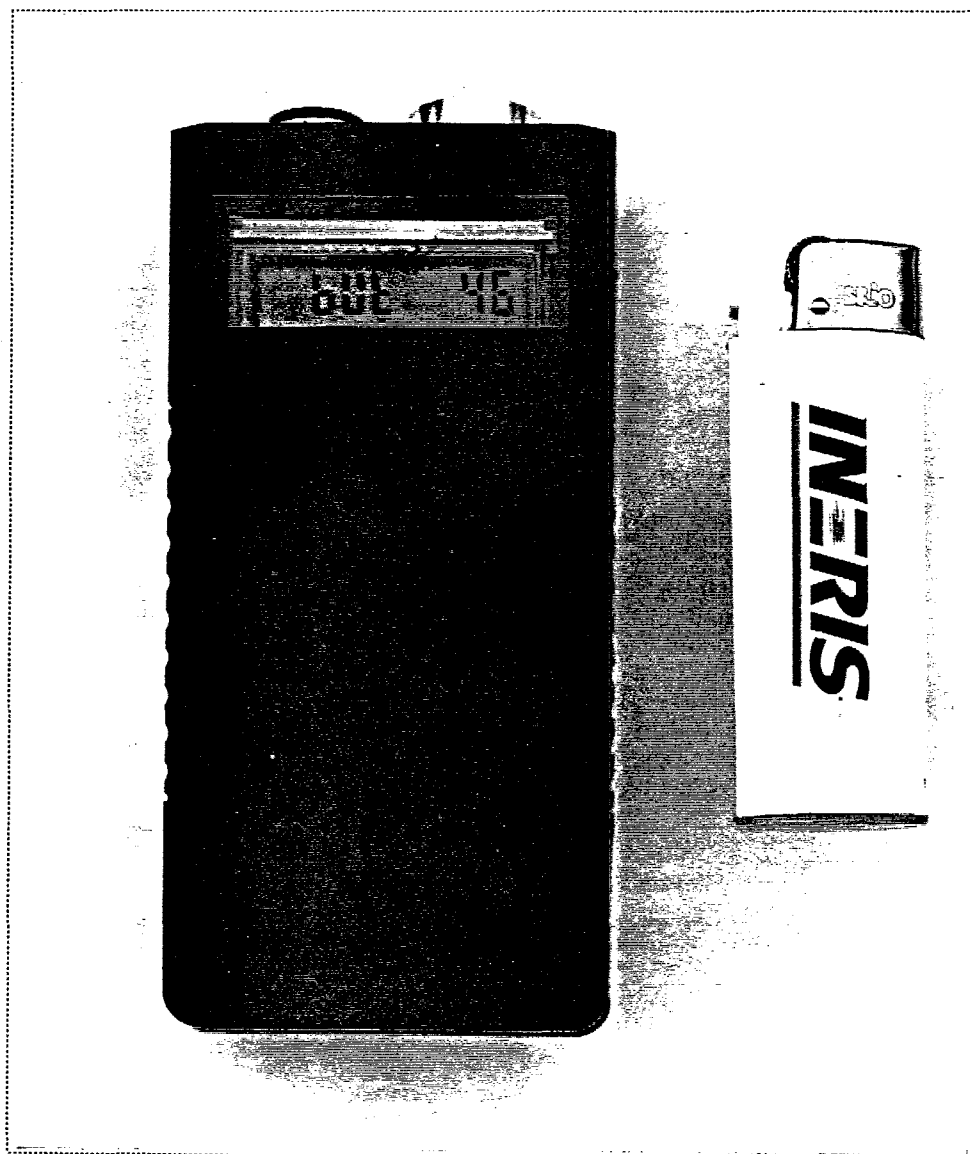
Le procédé de mesure multipalier de température améliore les performances des capteurs catalytiques. Il devrait pouvoir s'appliquer à tout capteur de ce type sous réserve que son inertie thermique soit suffisamment petite pour fournir les mesures instantanément.

En supprimant le filament compensateur, le procédé simplifie le capteur, le rend plus fiable, et diminue sa consommation électrique. Mais la performance principale apportée par le procédé est la mesure juste et instantanée de la concentration dans l'air d'un gaz combustible inconnu, et la signature de ce gaz, à condition qu'il se trouve en quantité suffisante dans le mélange, et qu'il appartienne à un ensemble prédéfini.

En ayant recours aux technologies modernes de l'électronique, la mise en oeuvre du procédé devrait conduire à des appareils de coûts identiques à ceux moins performants actuellement sur le marché. Ci-après deux exemples de réalisation proposés par le laboratoire capteur de l'INERIS. L'une utilise le filament de platine 80 microns fabriqué par OLDHAM FRANCE, l'autre le microcapteur catalytique développé conjointement par l'INERIS et le LETI (laboratoire d'électronique et des technologies de l'industrie - CEA).



Explosimètre-Oxygénomètre à identification des gaz, utilisant un filament de platine 80 microns pour les gaz combustibles et une cellule électrochimique pour l'oxygène



Explosimètre, à identification des gaz, utilisant le microcapteur catalytique INERIS/LETI